

41. 61-21184, Jan. 22, 1986, PREPARATION OF WATER SOLUBLE ANTIOXIDANT;
KIMIE INMANJI, et al.; C09K 15*06; C07D 311*72; //C08E 37*16

L2: 41 of 42

ABSTRACT:

PURPOSE: to obtain a water-soluble antioxidant having high oxidation prevention ability, by bringing a water-insoluble tocopherol into contact with cyclodextrin under specific conditions, so that tocopherol is included in cyclodextrin.

CONSTRUCTION: For example, cyclodextrin is packed into a column, tocopherol is dissolved in a solvent such as ethyl ether, etc. to dissolve only

L2: 41 of 42

61-21184

tocopherol, made to flow into the column, then, cyclodextrin is taken out, and the solvent is removed to give the aimed antioxidant wherein tocopherol is included in cyclodextrin.

USE: An inhibitor for fading of water-soluble dye, an inhibitor for deterioration of water-soluble plastic.

⑦ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑧ 公開 昭和61年(1986)1月29日
 C 53 K 15/06 7003-4H
 C 07 D 311/72 6640-4C
 // C 08 B 37/16 7133-4C 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑨ 発明の名称 水溶性酸化防止剤の製造方法

⑩ 特 願 昭59-141456

⑪ 出 願 昭59(1984)7月10日

⑫ 発 明 者 円 満 寺 公 衛 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研
 究所内

⑬ 発 明 者 山 口 裕 之 日立市森山町4丁目13番24号

⑭ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑮ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

水溶性酸化防止剤の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 非水溶性トコフェロールとシクロデキストリンとき、少なくともトコフェロールを溶解状態
 のシクロデキストリンと接触させることによって
 水溶性シクロデキストリン-トコフェロール包
 合物とすることを特徴とする水溶性酸化防止
 剤の製造方法。

(2) 接触が、シクロデキストリンをカラムに
 詰め、トコフェロールのみを溶かす溶媒にトコフ
 ェロールを溶かして該カラムに流し、その後シク
 ロデキストリンを取り出して溶媒を除去すること
 により行う特許請求の範囲第1項記載の水溶性
 酸化防止剤の製造方法。

(3) 接触が、トコフェロール、シクロデキス
 トリンの一方のみを溶かす溶媒にそれぞれ溶かし、
 得られたトコフェロール溶媒とシクロデキス
 トリン溶媒とを混合し、撹拌しながらトコフェ
 ロール

のみを溶かす溶媒を除去することにより行う特
 許請求の範囲第1項記載の水溶性酸化防止剤の
 製造方法。

(4) トコフェロールがα-トコフェロールであ
 る特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項のい
 ずれかに記載の水溶性酸化防止剤の製造方法。

(5) トコフェロールのみを溶かす溶媒がエチル
 エーテルである特許請求の範囲第1項、第2項、
 第3項又は第4項のいずれかに記載の水溶性
 酸化防止剤の製造方法。

(6) シクロデキストリンのみを溶かす溶媒が水
 である特許請求の範囲第1項、第3項、第4項
 又は第5項のいずれかに記載の水溶性酸化防止
 剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は水溶性酸化防止剤及びその製造方法に
 関するものである。

〔従来技術〕

従来、酸化防止剤は油類の酸化防止、プラスチック

の劣化防止、塗料の退色防止などに広く使用されている。しかし、その大部分のものは油性であり、水性塗料の退色防止、水性プラスチックの劣化防止などにはアスコルビン酸などの酸化防止能力の低いものしかなかった。

本発明者はこのような状況において、トコフェロール類が比較的大きな酸化防止能力を持つにも拘わらず、非水性のために水性塗料の退色防止、水性プラスチックの劣化防止には利用できないが、これを水性にすれば上述の酸化防止剤に使用できることに着目し、トコフェロールをシクロデキストリンに包接することによって水性でかつ酸化防止能力の高い酸化防止剤を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【発明の概要】

即ち本発明は、非水性トコフェロールとシクロデキストリンとを、少なくともトコフェロールを溶液状態でシクロデキストリンと接触させることによって水性シクロデキストリン-トコフェ

-3-

また、本発明において使用できるシクロデキストリンとしては、 α 、 β 、 γ -シクロデキストリンなどが挙げられる。

本発明においてトコフェロールのみを溶かす溶液としては、ジクロロエタン、クロロホルム、二硫化炭素、エチルエーテルなどが挙げられる。また、本発明においてシクロデキストリンのみを溶かす溶液としては、水、グリセリンなどが挙げられる。

本発明方法により得られた α -トコフェロール- β -シクロデキストリン包接化合物水溶液の紫外線吸収スペクトルを第1図に示す。この図から、 α -トコフェロールが水性になっていることがわかる。

次に、ノテレンブルーの水溶液に強度150 mW/cm^2 の最高圧水銀灯光を照射した時の660 nm の吸光度の経時変化を第2図曲線(a)に示す。反応速度定数は $k = 8 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$ であり、経時的に吸光度が減少していることがわかる。次にノテレンブルー水溶液に α -トコフェロール- β -

ロール包接化合物とすることを特徴とする本発明の酸化防止剤の製造方法である。

本発明において、少なくともトコフェロールを溶液状態でシクロデキストリンと接触させる実施態様としては、任意の接触方法が行える。例えばシクロデキストリンを固相としてカラムに詰め、トコフェロールのみを溶かす溶液にトコフェロールを溶かして該カラムに流し、その後シクロデキストリンを取り出して溶液を除去することにより有利に接触が行える。また、トコフェロール及びシクロデキストリンの両者をそれぞれの一方のみを溶かす溶液に溶かし、得られたトコフェロール溶液とシクロデキストリン溶液とを混合し、攪拌しながらトコフェロールのみを溶かす溶液を除去することにより行ってもよい。

本発明において使用できるトコフェロールとしては、 α 、 β 、 γ 、 δ -トコフェロール、5、7-ジメチルトコロール、7-メチルトコロール、5-メチルトコロール、トコロール、 α 、 β 、 γ 、 δ -トコトリエノールなどが挙げられる。

-4-

シクロデキストリン包接化合物を添加した時の吸光度の経時変化を第2図曲線(b)に示す。反応速度定数は $k = 1.2 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$ であり、吸光度の経時減少が非常に少なくなることがわかる。ノテレンブルーの光退色性はノテレンブルーが光によって作り出した一重項酸素によるものであり、 α -トコフェロールがそれを消光しているものと考えられる。従って、トコフェロール-シクロデキストリン包接化合物は水性酸化防止剤の効果があることがわかる。

【発明の実施例】

以下本発明を実施例に基づき説明する。

実施例1

10重量部の β -シクロデキストリンを100 ϕ \times 1000のカラムに詰め、0.2重量部の α -トコフェロールを100重量部のエチルエーテルに溶かしたものをカラムに流した。減圧して溶液を完全に流出した後、カラムから β -シクロデキストリン(α -トコフェロール- β -シクロデキストリン包接化合物)を取り出し、真空ポンプで

圧縮せしめる。このものを1000重量部の水に溶かし、10で、5000×gの圧力で10分間遠心して α -トコフェロール- β -シクロデキストリン包接化合物の上ずみを取った。

別に5gのノテレンブルーを1000mlの水に溶かしたものを作っており、このノテレンブルー溶液を1ccの分光測定用セルに0.5ml取り、先の α -トコフェロール- β -シクロデキストリン包接化合物溶液を2.5ml加える。このものは660m μ の吸光度が0.65であった。これに150mW/cm²の超高圧水銀灯光を45分照射すると吸光度は0.63になった。

実施例2

10重量部の α -シクロデキストリンを1cc ϕ ×10cmのカラムに詰め、0.1重量部の β -トコフェロールを100重量部のクロロホルムに溶かしたものをカラムに流した。減圧して溶液を完全に抽出した後、カラムから α -シクロデキストリン(β -トコフェロール- α -シクロデキストリン包接化合物)を取り出し、真空ポンプで一量

圧縮せしめた。このものを1000重量部の水に溶かし、10で、5000×gの圧力で10分間遠心して β -トコフェロール- α -シクロデキストリン包接化合物の上ずみを取った。

1ccの分光測定用セルに実施例1で作ったノテレンブルー溶液を0.5ml取り、 β -トコフェロール- α -シクロデキストリン包接化合物の水溶液を2.5ml加えた。このものは660m μ の吸光度が0.65であった。これに150mW/cm²の超高圧水銀灯光を45分照射すると吸光度は0.62になった。

実施例3-5

トコフェロールとシクロデキストリンを下記の表に示すものを用いた以外は実施例1と同様に包接化合物を調製し、表に示す照射時間以外は実施例1と同様に吸光度変化を調べた。

実施例6

1重量部の β -シクロデキストリンを100重量部の水に溶かす。0.1重量部の α -トコフェロールを10重量部のエチルエーテルに溶かす。

-7-

次に、両者の溶液を混合し、ビーカーでマグネチックスターにより激しく撹拌しつつ、減圧することによってエチルエーテルを蒸発させる。このものを5000×gの圧力で10分間遠心して沈澱を除く。

別に5gのノテレンブルーを1000mlの水に溶かしたものを作っており、このノテレンブルー溶液を1ccの分光測定用セルに0.5ml取り、先の α -トコフェロール- β -シクロデキストリン包接化合物溶液を2.5ml加える。このものは660m μ の吸光度が0.65であった。これに150mW/cm²の超高圧水銀灯光を45分照射すると吸光度は0.63になった。

実施例7

1重量部の α -シクロデキストリンを100重量部の水に溶かす。0.01重量部の β -トコフェロールを20重量部のジクロロエタンに溶かす。両者を混合し、ビーカー中でマグネチックスターにより激しく撹拌しつつ、減圧することによってジクロロエタンを蒸発させる。白色の沈澱がで

-8-

きるからこれをろ過して集める。集めた沈澱を真空ポンプを用いて一量圧縮せしめる。このものを100重量部の水に溶かし、5000×gの圧力で10分間遠心して β -トコフェロール- α -シクロデキストリン包接化合物の上ずみをとった。

1ccの分光測定用セルに実施例6で作ったノテレンブルー溶液0.5mlを取り、 β -トコフェロール- α -シクロデキストリン包接化合物の水溶液を2.5ml加えた。このものは660m μ の吸光度が0.65であった。これに150mW/cm²の超高圧水銀灯光を45分照射すると吸光度は0.62になった。

実施例8-10

トコフェロールとシクロデキストリンを下記の表に示すものを用いた以外は実施例6と同様に包接化合物を調製し、表に示す照射時間以外は実施例6と同様に吸光度変化を調べた。

比較例1-3

実施例1で作ったノテレンブルー溶液0.5mlを1ccの分光測定用セルに取り、2.5mlの蒸留水

-9-

-629-

-10-

を加える。このものの660nmにおける吸光度を調べ、これに150 mW/cm²の超高圧水銀灯光を照射したときの吸光度を求めた。以下の表に光照射時間と照射後の吸光度を示す。

表

	トコフェロール (TFと略す)	シクロデキストリン (CDと略す)	照射時間 (分)	照射後の 吸光度
実施例1	α -TF	β -CD	45	0.83
実施例2	β -TF	α -CD	45	0.82
実施例3	α -TF	β -CD	90	0.60
実施例4	α -TF	β -CD	180	0.58
実施例5	γ -TF	γ -CD	45	0.60
実施例6	α -TF	β -CD	45	0.83
実施例7	β -TF	α -CD	45	0.82
実施例8	α -TF	β -CD	90	0.60
実施例9	α -TF	β -CD	180	0.58
実施例10	γ -TF	γ -CD	45	0.30
比較例1	—	—	45	0.48
比較例2	—	—	90	0.35
比較例3	—	—	180	0.13

表からわかるように、本発明による包接化合物によって光退色を防止することが明らかである。

【発明の効果】

このように本発明によれば、水溶性物料の退色防止、水溶性プラスチックの劣化防止の効果を有し、さらに、食品中に添加してその酸化劣化を防ぐこともできる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による α -トコフェロール- β -シクロデキストリン包接化合物の紫外線吸収スペクトルを示す図、第2図はノチレンブルー及びノチレンブルーに本発明による α -トコフェロール- β -シクロデキストリン包接化合物を加えた時の光退色曲線を示す図である。

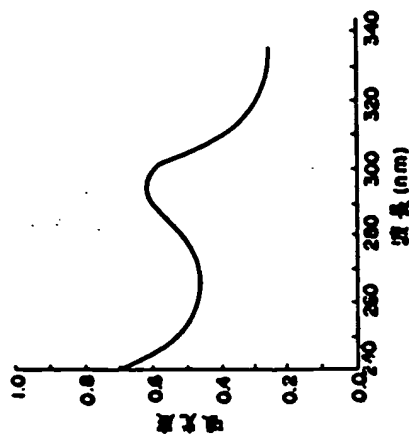
代理人 曾 我 道 雄



-11-

-12-

第1図



第2図

